

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1992-345985

DERWENT-WEEK: 199242

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Conductive resist compsn. for focused ion beam
lithography - consists of 1 or more TCNQ complexes,
organo silicon polymer(s) and solvent(s)

PATENT-ASSIGNEE: FUJITSU LTD[FUIT]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0009113 (January 29, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04251853 A 007/075	September 8, 1992	N/A	007	G03F

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04251853A	N/A	1991JP-0009113	January 29, 1991

INT-CL (IPC): G03C001/72, G03F001/16 , G03F007/004 , G03F007/075 ,
H01L021/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04251853A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. consists of one or a mixt. of TCNQ complexes of formulae (I) to (IV),
an organic silicon polymer(s) and a solvent(s). R1 = 3-24C alkyl; R2 = 1-6C
alkyl; m = 0-2; TCNQ = tetracyanoquinodimethane. A new pattern-forming

material contg. the resist is also claimed. In pattern formation, the material is applied to a substrate; and irradiated with electron or focused ion beams.

Pref. organic silicon polymers are those of formulae, (V), (VI) and (VII), $a = 2-4$; $R =$ lower hydrocarbon; $m/n = 1/9$ to $9/1$. The silicone resins (V), (VI) and (VII) have a wt. average molecular wt. of 5,000-5,000,000.

ADVANTAGE - The method improves reliability of electron beam and focused ion beam lithography.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: CONDUCTING RESIST COMPOSITION FOCUS ION BEAM
LITHO CONSIST MORE
TCNQ COMPLEX ORGANO SILICON POLYMER SOLVENT

DERWENT-CLASS: A26 A89 E13 G06 L03 P83 P84 U11

CPI-CODES: A06-A00E4; A12-L02; E06-D02; E07-D04A; E07-E03; E10-A06;
G06-D03;
G06-F03C; G06-F03D; L04-C05;

EPI-CODES: U11-A06A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

G013 G100 H7 H720 K0 L1 L145 L199 L9 L952

M280 M311 M322 M344 M372 M392 M414 M510 M520 M531

M540 M630 M772 M903 M904 M910 Q349 Q454

Markush Compounds

199242-D1701-M 199242-D1701-U 199242-D1702-M 199242-D1702-U

Registry Numbers

92407

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

D011 D012 D621 D631 F011 F012 F013 F014 F018 F653

K0 L7 L721 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M273 M281 M282 M320 M412 M413 M510 M511 M520
M521 M530 M540 M650 M772 M903 M904 Q349 Q454
Markush Compounds
199242-D1701-M 199242-D1701-U 199242-D1702-M 199242-D1702-U
Registry Numbers
92407

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1558U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0212 0218 0224 0226 0231 1306 2009 2198 2318 2319 2427
2506
2551 2585 2718 3295
Multipunch Codes: 014 02& 038 04- 040 05- 229 231 246 316 342 359 38- 398
431
44& 477 506 509 524 54& 575 583 589 658 725

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-153757
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-263875

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-251853

(43)公開日 平成4年(1992)9月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1	7124-2H		
G 0 3 C 1/72		B 8910-2H		
G 0 3 F 1/16		E 7369-2H		
7/004	5 2 1	7124-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-9113

(22)出願日 平成3年(1991)1月29日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 渡部 慶二

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 及川 朗

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 並木 崇久

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

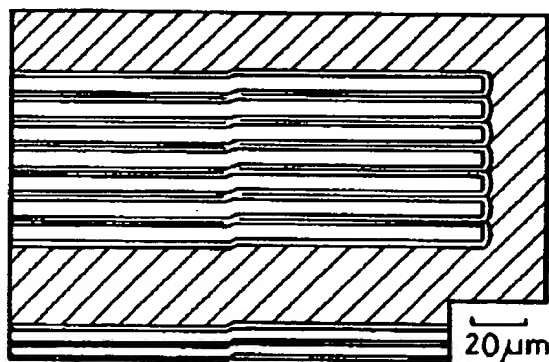
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性レジスト組成物

(57)【要約】

【目的】本発明は電子線リソグラフィまたは集束イオンビームリソグラフィに有用な導電性レジスト組成物に関し、荷電ビーム照射の際に生じる電荷蓄積（チャージアップ）を解消することを目的とする。

【構成】イソキノリニウムTCNQ錯体、キノリニウムTCNQ錯体、アルキルピリジニウムTCNQ錯体およびモルホニウムTCNQ錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種のTCNQ錯体と、有機ケイ素重合体および溶剤からなる。

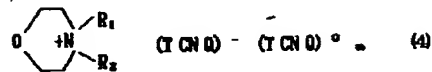
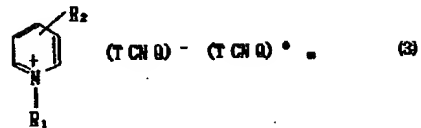
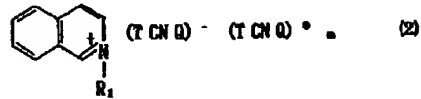
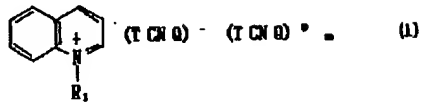


1

【特許請求の範囲】

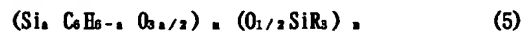
【請求項1】 次式(1)～(4)

【化1】



(式中、R₁ はC₁～C₂₄のアルキル基表し、R₂ はC₁～C₆のアルキル基を表し、mは0～2の有理数を表す)で表されるTCNQ錯体のうちの少なくとも1種と、有機ケイ素重合体、および溶媒からなる導電性レジスト組成物。

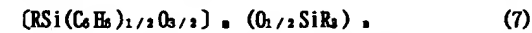
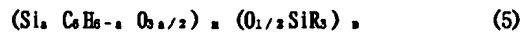
【請求項2】 有機ケイ素重合体が、下記一般式(5)、(6)または(7)



(上式中、aは2～4を表し、Rは低級炭化水素基を表し、m/nは1/9～9/1である)で表される、重量平均分子量 5,000～5,000,000 のシリコン樹脂である請求項1記載の導電性レジスト組成物。

【請求項3】 請求項1に記載した導電性レジスト組成物を含むパターン形成材料。

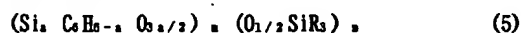
【請求項4】 有機ケイ素重合体が、下記一般式(5)、(6)または(7)



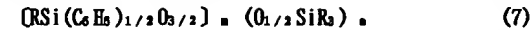
(上式中、aは2～4を表し、Rは低級炭化水素基を表し、m/nは1/9～9/1である)で表される、重量平均分子量 5,000～5,000,000 のシリコン樹脂である請求項3記載のパターン形成材料。

【請求項5】 請求項3に記載したパターン形成材料を基板上に塗布し、電子線または集束イオンビームを照射することを伴うパターン形成方法。

【請求項6】 有機ケイ素重合体が、下記一般式(5)、(6)または(7)



2



(上式中、aは2～4を表し、Rは低級炭化水素基を表し、m/nは1/9～9/1である)で表される、重量平均分子量 5,000～5,000,000 のシリコン樹脂である請求項5記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子線リソグラフィまたは集束イオンビームリソグラフィに有用な導電性レジスト組成物およびそれを用いるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子などのような微細パターンを持つ電子回路素子の形成には、薄膜形成技術と写真食刻技術が多様されている。すなわち、スパッタ法、化学気相成長などの方法により被処理基板上に導電層、絶縁層などの薄膜を形成した後、スピンコートなどの方法でレジスト(感光樹脂)を被覆し、これに露光を行い、露光部が現像液に対して溶解性の差を生じるのを利用してパターンが形成される。そして、このレジストパターンをマスクとして用いてエッチングを行い、被加工表面に微細な導電パターンや絶縁層パターンなどを形成している。

【0003】 レジスト露光における光源には、紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線、集束イオンビームなどが用いられる。この中で電子線によるリソグラフィでは、マスクなしで直接描画ができるため、マスクの製作や論理回路の試作、最近ニーズの高まっているASICなど少量多品種型LSIの製造などに広く利用されている。また、同じく直接描画の可能な集束イオンビームは、レジスト内での散乱が少ないために直接性が良く、解像性に優れていることから、特殊デバイスに対しての応用が検討されている。

【0004】 しかし、一般に、電子線や集束イオンビーム用のレジスト材料は、絶縁物であるため、電子線やイオンビームによる露光を行う際に電荷の蓄積、すなわちチャージアップ現象がおこり、電荷の相互作用が生じて、レジストパターンの位置ずれがおこる。この位置ずれは、パターンが微細になるほど相対的に大きくなるため、集積化が進むにつれて大きな問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 チャージアップを防止する試みとして、レジスト上にアルミニウム膜を被覆する方法が試みられている。しかし、この方法は、アルミニウムの被覆および剥離の工程を新たに導入せねばならず、スループットが大きく低下するという問題がある。このため、レジストに導電性を持たせる試みが検討されているが、導電性や安定性の面で実用的なレベルを持つものはまだ見出されていない。

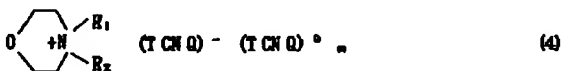
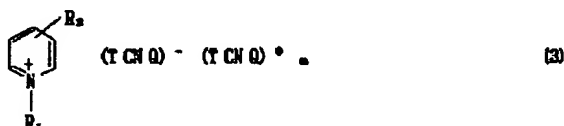
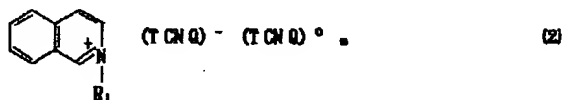
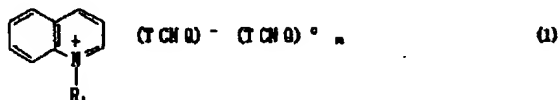
【0006】しかして、本発明は、荷電ビーム照射の際に電荷の蓄積を生じることのないレジスト組成物を提供することにより、電子線リソグラフィおよび集束イオンビームリソグラフィにおける上記の如き問題点を解消することを課題とする。

* 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、次式(1)～(4)

【0008】

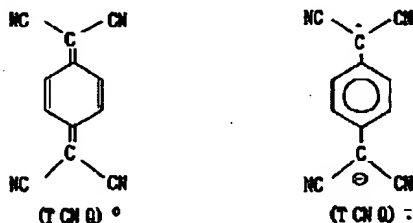
【化2】



【0009】(式中、R₁ はC₃～C₁₄のアルキル基を表し、R₂ はC₁～C₆のアルキル基を表し、mは0～2の有理数を表す)で表されるTCNQ錯体のうちの少なくとも1種と、有機ケイ素重合体、および溶媒からなる導電性レジスト組成物を提供する。上記式中の「TCNQ」は、当業者によく知られているように、テトラシアノキノジメタンを表し、具体的には次式で示される。

【0010】

【化3】



【0011】本発明の導電性レジスト組成物を構成する成分のTCNQ錯体の使用割合は、溶剤100重量部に対して0.05～30重量部、特に0.1～5.0重量部であるのが好ましい。これは、0.05重量部未満では、導電性が不十分となることがあるからである。一方、30重量部を超えると、溶解性および膜質(平滑性等)が悪くなることがあり、また導電性が飽和してそれ以上向上しないためメリットがなくなるということも考えられる。

【0012】式(1)に相当するTCNQ錯体としては、例えば、N-オクチルキノリニウムTCNQ錯体が有利に用いられる。また、式(2)に相当するものとしてはN-ヘキシルイソキノリニウムTCNQ錯体、式(3)に相当するものとしてはN-ブチルα-ピコリニウムTCNQ錯体、および式(4)に

対応するものとしてはN-メチル-N-ブチルモルホリニウムTCNQ錯体などが好都合に用いられる。また、これらのTCNQ錯体は単一で用いてもよく、または2種以上の混合物として用いてもよい。2種以上混合して用いた場合には、形成された膜の導電性および耐熱性が向上する。この理由は、結晶系の異なるものを混合すると、単一の錯体のみの場合に比べ、結晶同志の接触点が緻密になるためであると思われる。従って、本発明の組成物においては、2種または3種のTCNQ錯体を混合して用いるのが望ましい。

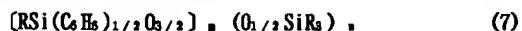
【0013】TCNQ錯体の混合物として好都合に用いられるものの例としては、N-ブチルイソキノリニウムTCNQ錯体とN-オクチルイソキノリニウムTCNQ錯体の混合物、N-ブチルイソキノリニウムTCNQ錯体とN-ブチルα-ピコリニウムTCNQ錯体の混合物、N-ブチルイソキノリニウムTCNQ錯体とN-メチル-N-ブチルモルホリニウムTCNQ錯体の混合物、N-ブチルイソキノリニウムTCNQ錯体とN-ブチルα-ピコリニウムTCNQ錯体およびN-メチル-N-ブチルモルホリニウムTCNQ錯体の混合物などが挙げられる。

【0014】また、本発明の導電性レジスト組成物の構成成分である有機ケイ素重合体は、電子線もしくは集束イオンビームとの反応性を有するケイ素含有ポリマーを意味する。この有機ケイ素重合体は、前記特性を有する限り特に限定されないけれども、ケイ素含有量が全体の5wt%以上、特に15%以上あるのが好ましく、次式(5)、(6)および(7)で示される3種の重合体が特に好ましく用いられる。

【0015】

(5) (Si, C₆H₅, O_{3/2})_n (O_{1/2}SiR₃)_n (6)

5



(上式中、aは2~4を表し、Rは低級炭化水素基を表し、m/nは1/9~9/1である)ここで、Rの低級炭化水素基としては、C₁~C₈のアルキル基、C₁~C₈のアルケニル基、アリール基C₁~C₈のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、エポキシ基などが挙げられる。

【0016】有機ケイ素重合体の混合割合は、溶剤 100重量部に対して0.05~100重量部、特に0.5~50重量部であるのが好ましい。この混合割合が0.05重量部未満では膜にピンホールが発生することがあり、100重量部を超えると粘度が上がりすぎて所望の膜厚が得られないことがある。さらに、本発明の導電性レジスト組成物の他の構成成分である溶剤としては、有機ケイ素重合体およびTCNQ錯体に対する溶解性と蒸気圧の観点から、ケトン系、エーテル系およびエステル系の有機溶媒が用いられるのがよい。具体的には、例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、*n*-ブチルエーテル、ジイソブチルケトンから選ばれる少なくとも1種を使用する。溶剤は、精製して、水分を0.1%以下、好ましくは500ppm以下、更に好ましくは200ppm以下として用いる。また、各種溶剤の誘導体成分などの不純物を0.1%以下、好ましくは500ppm以下、更に好ましくは100ppm以下に精製して用いるのがよい。

【0017】精製の方法としては、蒸留、膜分離などの通常の方法を用いることができる。精製した溶剤の使用は、導電性レジスト組成物の長期にわたる保存安定性、およびパターンの位置ずれ防止に一層優れた作用効果を奏するので好ましい。さらに、本発明の導電性レジスト組成物には、成膜性の向上のために界面活性剤を添加することができ、また導電性組成物の保存安定性の向上のために安定剤を添加することもできる。かかる目的で用いる界面活性剤としては、特に非イオン性界面活性剤が望ましい。また、安定剤としては、オルトギ酸エステル、アセタール等を用いることができる。界面活性剤は、溶剤100重量部に対して0.5重量部以下で配合され、安定剤は10重量部以下で配合されるのがよい。

【0018】

【作用】電子線リソグラフィまたは集束イオンビームリソグラフィによるパターン形成において、本発明の導電性レジスト組成物を用いれば、そのシート抵抗は $10^7 \sim 10^8 \Omega/\square$ と低いため、電子線またはイオンビームの照射の際にレジスト内の電荷は1個所にチャージアップすることなく分散する。従って、以後の照射の際において、電荷の相互作用がなく、パターンの位置ずれが有効に防止される。また、特に余分な工程を必要とせずに位置ずれを防止できる。

【0019】

6

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに説明する。

例1(シリコーン樹脂合成例1) 容量500ccの四つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン(MIBK)40cc、メタノール40cc、アセトン25cc、水500cc、濃塩酸5ccおよびヘキサメチルジシロキサン4.05gを仕込み、加熱攪拌して還流状態とした。1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン15.9gをMIBK35ccに溶解し、フラスコ内に20分間で滴下した。その後30分間攪拌を続けたあと冷却し、共沸により残存した水を取り除いた。これに、トリメチルクロロシランおよびピリジン各40ccを加え、80℃で2時間攪拌した。冷却後、MIBKおよび水各50ccを加え、分液ロートを用いて上層のMIBK層を得、水で数回洗浄した後、共沸により残存した水を取り除いた。これを約10ccまで加熱濃縮し、多量のアセトニトリルを加えて沈澱物を得、さらに数回これをアセトニトリルで洗浄することにより低分子オリゴマーや不純物を除き、凍結乾燥して、14gの白色ポリマーを得た。これを、さらにイソプロピルアルコール(IPA)とエタノールにより分子量分別し、重量平均分子量(Mw) 4.5×10^4 、分散度(Mw/Mn) 1.7の成分を得た。²⁹Si-NMRの測定の結果得られたポリマーの組成は、 $(\text{Si}_2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_{3/2})_{75}(\text{O}_{1/2}\text{SiMe}_3)_{25}$ であった。

【0020】例2(シリコーン樹脂合成例2) 容量500ccの四つ口フラスコに、MIBK 350ccおよびトリエチルアミン54ccを仕込み、窒素バブリングしながら-60℃に冷却し、メチルトリクロロシラン50ccおよび水40ccをゆっくり滴下し、室温まで徐々に昇温した。次いで、90℃で2時間重合後冷却し、MIBKおよび水各50ccを加え、分液ロートを用いて上層のMIBK層を得、水で数回洗浄した後、共沸により残存した水を取り除いた。これに、トリメチルクロロシランおよびピリジン各40ccを加え、80℃で2時間攪拌した。冷却後、MIBKおよび水各50ccを加え、分液ロートを用いて上層のMIBK層を得、水で数回洗浄した後、共沸により残存した水を取り除いた。これを約10ccまで加熱濃縮し、多量のアセトニトリルを加えて沈澱物を得、さらに数回これをアセトニトリルで洗浄することにより低分子オリゴマーや不純物を除き、凍結乾燥して、52gの白色ポリマーを得た。これをさらにMIBKとIPAにより分子量分別し、重量平均分子量(Mw) 3.7×10^4 、分散度(Mw/Mn) 1.7の成分を得た。²⁹Si-NMRの測定の結果、得られたポリマーの組成は $(\text{MeSiO}_{3/2})_{85}(\text{O}_{1/2}\text{SiMe}_3)_{15}$ であった。

【0021】例3(シリコーン樹脂合成例3) 容量500ccの四つ口フラスコにMIBK 100cc、メチルセロソルブ50cc、トリエチルアミン15ccおよび水30ccを仕込み、-60℃に冷却し、テトラヒドロフラン50ccに溶解した1,4-ビス(メチルジクロロシリル)ベンゼン10gを約30分かけて滴下した。室温まで徐々に昇温し、75℃で1.5時間重合後冷却し、MIBKおよび水各50ccを加え、分液ロートを

7

用いて上層のMIBK層を得、水で数回洗浄した後、煮沸により残存した水を取り除いた。これに、トリメチルクロロシランおよびピリジン各40ccを加え、80℃で2時間攪拌した。冷却後、MIBKおよび水各50ccを加え、分液ロートを用いて上層のMIBK層を得、水で数回洗浄した後、煮沸により残存した水を取り除いた。これを約10ccまで加熱濃縮し、多量のアセトニトリルを加えて沈澱物を得、さらに数回これをアセトニトリルで洗浄することにより低分子オリゴマーや不純物を除き、凍結乾燥して、52gの白色ポリマーを得た。これをさらにMIBKとIPAにより分子量分別し、重量平均分子量(Mw) 5.0×10^4 、分散度(Mw/Mn) 1.6の成分を得た。²⁰ Si-NMRの測定の結果、得られたポリマーの組成は $[\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_{1/3}\text{O}_{2/3}]_{70}(\text{O}_{1/3}\text{SiMe}_3)_{30}$ であった。

【0022】例4 (TCNQ錯体1種と例1の樹脂を用いた実施例) N-オクチルイソキノリニウム-TCNQ 錯体を公知の方法(J. Am. Chem. Soc., 84, 3374~3387(1962)) に準じて合成した。この化合物は、IRスペクトル (2800cm^{-1} (br): 錯塩の電荷移動特性吸収: 2150cm^{-1} : 錯塩のCN基の吸収)、紫外線スペクトル (λ_{max} 395nm (TCNQ)、842nm (TCNQ⁻)) においてTCNQ特有の吸収が認められた。この錯体の式(1) におけるmは1.2であった。

【0023】ここで得られた錯体0.75重量部と例1の樹脂5重量部をMIBK 100重量部に溶解し、更に界面活性剤フッ化アルキルエステル (FC-431、米国3M社) を溶媒に対して 100ppm となるように添加した。Si基板上に、スピコート法により膜厚 2.0μmのFPR 800 レジスト (東京応化社製) を塗布し、200℃で2時間ハードベークしたあと、当該導電性レジスト組成物を 0.2μmの膜厚でスピコートし、ホットプレート上で70℃で 100秒間プリベークした。そして加速電圧30kV、電子線露光量 $70\mu\text{C}/\text{cm}^2$ にて電子線露光を行った後、スピンドベロッパーを用いてMIBK/IPAの混合溶液で現像し、エタノールでリンスを行った。ホットプレート上で70℃で 100秒間ポストベーク後、 O_2 -RIE ($0.16\text{W}/\text{cm}^2$ 、20mTorr、 O_2 10 sccm) 装置にて下層をエッチングした。

【0024】得られたパターンは拡大図を図1に示す。図1から判るように、パターンはショットのつなぎにおいても位置ずれがなく、3μmライン/0.4μmスペースのパターンを解像した。

例5 (TCNQ錯体なしで例1の樹脂を用いた比較例) TCNQを添加せずに、例1の樹脂のみを用いて例4と同様にパターンの形成を行った。得られたパターンの拡大図を図2に示す。図2のように、パターンはショットのつなぎ目において位置ずれが生じており、チャージアップ現象が確認された。

【0025】例6 (TCNQ錯体1種と例2の樹脂を用いた実施例) 例4で得られた錯体0.75重量部および例2の樹脂5重量部をMIBK 100重量部に溶解し、更に界面活性剤フッ化アルキルエステル (FC-431 米国3M社) を溶媒に

8

対して 100ppm となるように添加した。Si基板上に、スピコート法により膜厚 2.0μmのOFPR 800レジスト (東京応化社製) を塗布し、200℃で2時間ハードベークしたあと、当該導電性レジスト組成物を 0.2μmの膜厚でスピコートし、ホットプレート上で70℃で 100秒間プリベークした。そして加速電圧30kV、電子線露光量 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ にて電子線露光を行った後、スピンドベロッパーを用いてMIBK/IPAの混合溶液で現像し、エタノールでリンスを行った。ホットプレート上で70℃で 100秒間ポストベーク後、 O_2 -RIE ($0.16\text{W}/\text{cm}^2$ 、20mTorr、 O_2 10 sccm) 装置にて下層をエッチングした。

【0026】得られたパターンはショットのつなぎにおいても位置ずれが認められず、3μmライン/0.8μmスペースのパターンを解像した。

例7 (TCNQ錯体1種と例3の樹脂を用いた実施例) 例4で得られた錯体0.75重量部と例3の樹脂5重量部をMIBK 100重量部に溶解し、更に界面活性剤フッ化アルキルエステル (FC-431 米国3M社) を溶媒に対して 100ppm となるように添加した。

【0027】Si基板上に、スピコート法により膜厚 2.0μmのOFPR 800レジスト (東京応化社製) を塗布し、200℃で2時間ハードベークしたあと、当該導電性レジスト組成物を 0.2μmの膜厚でスピコートし、ホットプレート上で70℃で 100秒間プリベークした。そして加速電圧30kV、電子線露光量 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ にて電子線露光を行った後、スピンドベロッパーを用いてMIBK/IPAの混合溶液で現像し、エタノールでリンスを行った。ホットプレート上で70℃で 100秒間ポストベーク後、 O_2 -RIE ($0.16\text{W}/\text{cm}^2$ 、20mTorr、 O_2 10 sccm) 装置にて下層をエッチングした。

【0028】得られたパターンはショットのつなぎにおいても位置ずれが認められず、3μmライン/0.8μmスペースのパターンを解像した。

例8 (TCNQ錯体3種と例1の樹脂を用い、ベーク温度を上げた実施例) N-ブチルキノリニウム-TCNQ 錯体、N-ブチル-α-ピコリニウム-TCNQ 錯体、およびN-ブチル-メチル-モルホリニウム-TCNQ 錯体を、それぞれ、公知の方法(J. Am. Chem. Soc., 84, 3374~3387(1962)) に準じて合成した。これらの化合物は、IRスペクトル (2800cm^{-1} (br): 錯塩の電荷移動特性吸収: 2150cm^{-1} : 錯塩のCN基の吸収)、紫外線スペクトル (λ_{max} 395nm (TCNQ)、842nm (TCNQ⁻)) において、TCNQ特有の吸収を示した。これらの錯体の式(2) ~ (3) におけるmは0.9であった。

【0029】ここで得られた錯体3種の混合物 (重量比 4:5:1) 0.75重量部と例1の樹脂5重量部をMIBK 100重量部に溶解し、さらに界面活性剤フッ化アルキルエステル (FC-431 米国3M社) を溶媒に対して 100ppm となるように添加した。Si基板上に、スピコート法により膜厚 2.0μmのOFPR 800レジスト (東京応化社製) を

塗布し、200℃で2時間ハードベークしたあと、当該導電性レジスト組成物を0.2μmの膜圧でスピコートし、ホットプレート上で120℃で100秒間プリベークした。そして加速電圧30kV電子線露光量70μC/cm²にて電子線露光を行った後、スピンドベロッパーを用いてMIBK/IPAの混合溶液で現像し、エタノールでリンスを行った。ホットプレート上で70℃で100秒間ポストベーク後、O₂-RIE (0.16W/cm²、20mTorr、O₂10sccm) 装置にて下層をエッチングした。

【0030】得られたパターンはショットのつなぎにおいても位置ずれが認められず、3μmライン/0.4μmスペースのパターンを解像した。

例9 (TCNQ錯体1種と例1の樹脂を用い、ベーク温度を上げた比較例) 例8で得られた錯体3種をそれぞれ単体で用い、例8と同様にパターンの形成を行った。

【0031】その結果、パターンはショットのつなぎ目でパターンの位置ずれが見られた。これらはプリベーク温度70℃では位置ずれ防止効果が認められることから、プリベークの120℃で導電性が劣化していることがわかった。

例10 (TCNQ錯体3種と例1の樹脂を用い、GaAs基板を用いた実施例) 例8で得られた錯体3種の混合物(重量比4:5:1)0.75重量部と例1の樹脂5重量部をMIBK 100重量部に溶解し、更に界面活性剤フッ化アルキルエステル(FC-431 米国3M社)を溶媒に対して100ppmをなるように添加した。

【0032】GaAs基板上に、スピコート法により膜圧2.0μmのOPFR 800レジスト(東京応化社製)を塗布し、200℃で2時間ハードベークしたあと、当該導電性レジスト組成物を0.2μmの膜圧でスピコートし、ホ

ットプレート上で70℃で100秒間プリベークした。そして、加速電圧30kV、電子線露光量70μC/cm²にて電子線露光を行った後、スピンドベロッパーを用いてMIBK/IPAの混合溶液で現像し、エタノールでリンスを行った。ホットプレート上で70℃で100秒間ポストベーク後、O₂-RIE (0.16W/cm²、20mTorr、O₂10sccm) 装置にて下層をエッチングした。

【0033】得られたパターンはショットのつなぎにおいても位置ずれが認められず、3μmライン/0.4μmスペースのパターンを解像した。

例11 (TCNQ錯体1種と例1の樹脂を用い、GaAs基板を用いた比較例) 例8で得られた錯体3種をそれぞれ単体で用い、例10と同様にパターンの形成を行った。

【0034】その結果、パターンはショットのつなぎ目でパターンの位置ずれが僅かに見られた。これらはSi基板上では位置ずれ防止効果が認められることから、Si基板に比べ抵抗の高いGaAs基板上で用いるには、単体では導電性が若干低いことがわかった。

【0035】

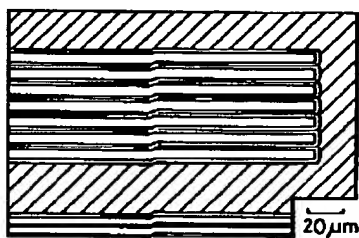
20 【発明の効果】本発明によれば、導電性のあるレジスト組成物を得ることができ、これにより電子線リソグラフィおよび集束イオンビームリソグラフィにおける信頼性が向上し、半導体集積回路の製造に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

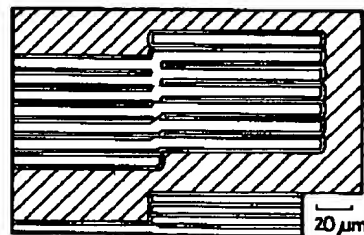
【図1】本発明の実施例で得られたパターンの拡大図である。

【図2】本発明の比較例で得られたパターンの拡大図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(7)

特開平4-251853

(72)発明者 福田 麻奈美
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 米田 泰博
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内